

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-054998

(43)Date of publication of application : 29.03.1985

(51)Int.CI. C30B 29/62  
 C30B 29/02  
 // C01B 31/02  
 D01F 9/12

(21)Application number : 58-162606

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1983

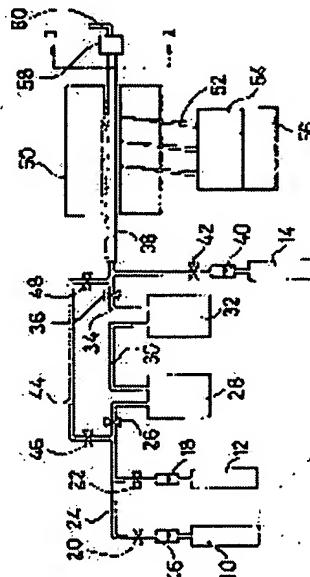
(72)Inventor : ARAKAWA KOHEI

## (54) PRODUCTION OF CARBON FIBER GROWN IN VAPOR PHASE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** A carrier gas containing a carbon compound and an organotransition metal compound is heated to achieve high-efficiency production of carbon fibers by the vapor-phase growth process.

**CONSTITUTION:** N<sub>2</sub> gas from a bomb 12 is sent through the by-pass 44 to the reactor tube 38 and its inside is replaced with N<sub>2</sub> gas by purging. Then, H<sub>2</sub> gas, as a carrier gas, is sent from the bomb 10 to the generator containing a carbon compound such as benzene 28 and the other generator containing an organotransition metal compound such as ferrocene 32. Then, the resultant carrier gas is combined with hydrogen sulfide gas from the bomb 14, then heated in an electric furnace at 600W1,300°C to effect the vapor-phase growth of carbon fibers.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-54998

⑫ Int.Cl.

C 30 B 29/62  
29/02  
// C 01 B 31/02  
D 01 F 9/12

識別記号

厅内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月29日

6542-4G  
6542-4G  
7344-4G  
7211-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 気相成長炭素繊維の製造方法

⑮ 特願 昭58-162606

⑯ 出願 昭58(1983)9月6日

⑰ 発明者 荒川 公平 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

⑱ 出願人 日機装株式会社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

⑲ 代理人 弁理士 浜田 治雄

## 明細書

## 1. 発明の名称

気相成長炭素繊維の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素化合物のガスと有機遷移金属化合物のガスとキャリヤガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法。
- (2) 混合ガスの加熱は600℃乃至1300℃である特許請求の範囲第1項記載の気相成長炭素繊維の製造方法。
- (3) 有機遷移金属化合物のガスとキャリヤガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法。
- (4) 混合ガスの加熱は600℃乃至1300℃である特許請求の範囲第3項記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の属する技術分野〕

本発明は、気相中で炭素繊維を製造する方法

に關し、更に詳細には、炭素供給源としての炭素化合物のガスと触媒並びに炭素供給源を兼ねる有機遷移金属化合物とキャリヤガスとの混合ガスを600℃から1300℃の範囲で加熱することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法に関する。

## 〔従来技術とその問題点〕

気相成長炭素繊維は、高強度、高弾性、高導電性、高耐食性、高生体適合性などの優れた特性を有し、特に機械的特性を例にとれば、すでに商品化されているPAN系炭素繊維、ビッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維性能を確かに駆駆するものであり、理想的素材と言える。

従来、気相成長炭素繊維は、電気炉内にアルミナなどの磁器、蒸鉄などの基板を置き、これに炭素成長核、鉄、ニッケルなどの超微粒子触媒を形成せしめ、この上にベンゼンなどの炭化水素のガスと水素、キャリヤガスの混合ガスを導入し、1010℃～1300℃の温度下に炭化水素を分解せしめることにより、基板上に炭素

繊維を成長させる方法が知られている。

基板上に上記炭素成長核、超微粒子膜膜を形成させる方法は、基板に、鉄、ニッケルまたはそれらの合金の100 Å程度の超微粒子を懸濁させたアルコール懸濁液をスプレーするかまたは塗布して乾燥することである。また、前記懸濁液に代えて硝酸鉄水溶液を基板に塗布して乾燥させてもよい。次いで、前記基板を電気炉内の反応管に入れ、ベンゼンや水素を加えて1100℃～1300℃に加熱すれば、還元と成長が進行する。

しかし、このような方法では、①基板表面の微妙な温度ムラや、周囲の繊維の密生度によつて長さの不均一が起り易いこと、また②炭素の供給源としてのガスが反応によつて消費されることにより反応管の入口に近い所と出口に近い所で繊維径が相当異なること、③基板表面でのみ生成が行なわれるため、反応管の中心部分は反応に関与せず收率が悪いこと、④超微粒子の基板への分散、還元、成長、次いで繊維の取出

しという以上に複雑を必要とするプロセスがあるため、連続製造が不可能であり、従つて生産性が悪いなどの問題点を有する。そのため、コスト面において、すでに商品化されているPAN系炭素繊維、ビッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維に对抗することは、特殊な用途を除いて不可能と言える。

#### 〔発明の目的〕

それ故、この発明の一般的な目的は、上述の問題点を除去し、生産性を高めることのできる気相成長炭素繊維の連続製造方法を提供することである。

本発明の別の目的は、気相成長炭素繊維の幅を大幅に伸し、気相成長炭素繊維が炭素繊維の主役を占めることを可能にすることである。

#### 〔発明の要點〕

この目的を達成するため、この発明に係る気相成長炭素繊維の製造方法は、炭素化合物のガスと有機遷移金属化合物のガスとキヤリヤガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする。

—3—

また、別法として、有機遷移金属化合物のガスとキヤリヤガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする。

本発明における炭素供給源としての炭素化合物とは、有機錠式化合物または有機環式化合物からなる有機化合物全般が対象となるが、特に高い收率を得るには脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素である。しかし、炭化水素化合物以外に窒素、酸素、硫黄、弗累、塩素、臭素、沃素、糖、砒素の内の一種類以上の元素を含むものも使用できる。これらの元素は含まない方が良好であるが、特に硫黄については問題が少ないと認め、炭素と水素と硫黄との組合せからなる場合には好適である。具体的な個々の化合物の例を挙げると、メタン、エタン等のアルカン化合物、エチレン、ブタジエン等のアルケン化合物、アセチレン等のアルキン化合物、ベンゼン、トルエン、ステレン等のアリール炭化水素化合物、イソ丁エン、ナフタリン、フェナントレン等の縮合環を有する芳香族炭化水素、シクロプロパン、

—4—

シクロヘキサン等のシクロパラフィン化合物、シクロヘキテン、シクロヘキセジ等のシクロオレフィン化合物、ステロイド等の縮合環を有する脂環式炭化水素化合物、メチルチオール、メチルエチルスルフイド、ジメチルチオケトン等の含硫脂肪族化合物、フェニルチオール、ジフェニルスルフイド等の含硫芳香族化合物、ベンゾチオフェン、チオフェン等の含硫換素環式化合物等である。また、以上の化合物の2種以上を混合した混合物を使用することも可能である。

本発明におけるガスとは、純ガス体以外にガス体に固体または液体の微粒子を包含する煙霧質も含める広義のガス体を意味するものとする。

キヤリヤガスとしては、周期律表Ⅱ族のアルゴン、ヘリウム等の希ガスおよび水素、窒素またはこれらの混合ガスの中から選択されるガスを主体とし、水素ガスが最も好ましい。主体とするという意味は、上記以外に他のガスを含むことが許されることを意味し、その割合はキヤリヤガス成分中20%以内である。この種の少

—5—

—518—

—6—

世成分ガスとしては、~~は~~二酸化炭素および／もしくは二硫化炭素が好ましい。実験によれば、ハロゲン、ハロゲン化水素、水蒸気は共に収率を低下させる原因となる。炭素ガス以外のガスをキャリヤガスとして使用する場合、一般に炭素化合物の熱分解が促進されすぎ、かえつて炭素繊維の生成を阻害する要因になるため、炭素化合物の濃度を大幅に低下させる必要性がでてくる。

本発明における有機遷移金属化合物とは、アルキル基と金属が結合したアルキル金属、アリル基と金属が結合したアリル錯体、炭素間2重結合や3重結合と金属とが結合したπ-コンプレックスとキレート型化合物等に代表される有機遷移金属化合物である。また、ここで遷移金属としては、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タンタル、タンクステン、レニウム、イリジウム、白金を指すものであるが、これらの内特に

-7-

本発明の方法を具体的に説明すると、炭素化合物のガスと有機遷移金属化合物のガスと0～20%の少量ガスを含むキャリヤガスとの混合物を好ましくは600℃～1300℃、更に好適には1050℃～1200℃に加熱する。炭素化合物、有機遷移金属化合物がガス状ならばそのまま、液体または固体の場合は加熱蒸発または昇華させて得られるガスを使用し、炭素化合物のガスおよび有機遷移金属化合物のガスの全混合ガスに占める割合は、好ましくは各々0～40%、0.01～40%、さらに好ましくは各々0.5～10%、0.05～10%である。ここで炭素化合物の濃度が0でも良いのは、有機遷移金属化合物中に十分な炭素を含有している場合は、必ずしも炭素化合物のガスを必要としないという意味である。混合ガスの加熱方法としては電気炉による方法が便利である。

本発明は、炭素供給源としての炭素化合物のガスと、従来気相成長炭素繊維の生成に不可欠な触媒となつている金属からなる有機金属化合

周期律表Ⅷ族に~~は~~もの、その内で特に鉄、ニッケル、コバルトが好適であつて、鉄が最も好適である。

有機遷移金属化合物の具体的例を挙げると、アルキル金属として  $(C_2H_5)_4Ti$ 、  $CH_2=CHCH_2Mn(X)_5$ 、  $CH_3-C=Co$ 、

$(C_2H_5)_2FeBr \cdot (C_2H_5)FeBr_2$ ；アリル錯体として  $(C_6H_5)_3PtI$ ；π-コンプレックスとして  $(C_6H_5)_2Fe$ 、  $(C_6H_5)_2Mo$ 、  $C_6H_{14}Fe$ 、  $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2$ 、  $(C_5H_5Fe(CO)_2)Cl$ 、  $(C_5H_5Fe(CO)_2)CN$ 、  $H_5C-C(=O)-CHO$ 、  $Fe(CO)_5$ 、

$CH_3$   
  
 $CH_3$   
 $H_5C$

；キレート型化合物として  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$  等である。

また、これらの化合物の使用も可能である。

-8-

物のガスとを反応炉内で同時に熱分解させる方法であるが、この方法により炭素繊維が得られたという事実から判断し、有機金属化合物の熱分解によつて遊離した金属原子が衝突を繰り返し一部触媒として機能しうる程度の金属の超微粒子に成長し、その超微粒子を触媒として炭素繊維が生成したものと判断する。

また、本発明は、鉄、ニッケル、コバルトまたはそれらの合金の超微粒子や、硝酸鉄、硫酸第1鉄のように、従来気相成長炭素繊維の成長触媒として知られていた金属または金属化合物では、下記の理由で気相触媒として試みられたことがなく、今回有機金属化合物を気相成長炭素繊維の触媒として試み、その可能性を発見したものである。すなわち、従来の触媒では、鉄の超微粒子を気相中に分散させる場合、第一に超微粒子を定期的に微少量送るフィーダを設けることが技術的に困難であり、第二に前記超微粒子の供給が可能であつても超微粒子はエネルギー的に安定な複雑な二次粒子を作るために、炉内に

-9-

入ると直ちに焼結し、効果を発揮できないような大きな粒子になること、第三に超微粒子は表面エネルギーが高いため非常に活性で、酸化鉄の状態にあるため還元の必要性があるが、炭素供給化合物のガスと共存すると、還元前に炭素の表面沈着が起り実質的に触媒として機能しなくなる等の理由で使用不可能である。硝酸鉄や硫酸第一鉄の場合蒸気を得ることが容易でなく、鉄のように超微粒子を作成する方法が考えられるが、超微粒子にすると鉄の場合と同様の問題に直面し、使用不可能となる。

有機金属化合物を使用し、それを蒸発して気相中で金属触媒を作成するという新しい手法によつて、従来の触媒の基板への分散と還元という2つの操作の省略を可能としたもので、すなわち気相中で炭素源としての炭素化合物のガスと触媒源としての有機遷移金属化合物のガスとを熱分解することにより、触媒と炭素繊維を連続的に生成させることができた。

本発明によれば、従来のように反応が基板表

面だけでなく、[REDACTED]わたつてゐるため高収率が得られ、気相中で生成している炭素繊維は、浮遊運動をしているため各纖維は平均的に同一の条件で生成していると考へてよく、生成炭素繊維はアスペクト比の均一なものが得られ、また本発明によれば装置の大きさや、ガスの線速度、電気炉の温度を制御することによりアスペクト比を変えることが容易である。実験によると、1100°C以下では主として長さ成長が起り、1100°Cを越える温度では径の成長速度が目立つてくる。また、長さの成長範囲においては、生成する炭素繊維の長さが混合ガスの炉内の滞留時間には比例するため、1100°C以下の加熱炉と1100°C以上の加熱炉を直列につなぐことによつて希望する程、長さの炭素繊維を連続的に生成することが可能である。特に従来の炭素繊維からは得ることのできなかつた長さ0.2μ～2000μ、径0.05μ～10μの範囲のアスペクト比一定の短い炭素繊維を高収率で連続的に製造することが可能である。また短絶

-11-

維をランダムに充填する複合材料という用途を検討した場合、高強度高弾性でアスペクト比100～200が好ましいといふことが言われております。本発明がアスペクト比を自由にコントロール可能であり、特にアスペクト比100～200は極めて容易に作成でき、気相成長炭素繊維の高強度高弾性といふ機械的特性を有するといふ点で複合材料には理想的な素材と言える。

#### 〔発明の実施例〕

次に、この発明に係る気相成長炭素繊維の製造方法の好適な実施例につき添付図面を参照しながら以下詳細に説明する。

まず、本発明における気相成長炭素繊維を製造するために使用した装置につき、その概略を示せば、第1図および第2図に示す通りである。

第1図において、参照符号10, 12, 14はガスポンベを示し、それぞれポンベ10には高純度水素ガス、ポンベ12には窒素ガス、ポンベ14には硫酸水素ガスが充填される。ポンベ10, 12は、それぞれ流量計16, 18およ

-12-

びバルブ20, 22を介してステンレスパイプ24に接続されている。このパイプ24は、バルブ26を介してベンゼンを充填した原料ガス発生器28に逆通している。また、この原料ガス発生器28からステンレスパイプ30が導出され、このパイプ30はフェロセンを充填したガス発生器32に逆通している。さらにこのガス発生器32からステンレスパイプ34が導出され、このパイプ34はバルブ36を介して反応管38に通じている。しかるに、この反応管38に通する前記パイプ34の一端に、前記ポンベ14が流量計40およびバルブ42を介して接続されている。なお、前述したパイプ24からバルブ26より両ガス発生器28, 32およびバルブ36を介して反応管38に接続されるパイプ34に亘る系に対し、ステンレスパイパスパイプ44をそれぞれバルブ46, 48を介して接続する。

反応管38は、例えば内径2.2mm、長さ1000mmの石英管で構成し、その長さ約600mm直

-13-

-520-

-14-

つてこれを電気炉 50 に置する。この電気炉 50 の温度は、熱電対 52 と 3 回路 P I D 温度制御器 54 とからなる制御系で制御し、この温度は温度記録計 56 で記録するよう構成する。そして、前記反応管 38 の終端部にはステンレス繊維フィルタ 58 を介して排気パイプ 60 を連通する。

このように構成した装置は、運転に際し、最初ポンベ 12 から供給される窒素ガスをバイパスパイプ 44 を介して反応管 38 に供給し、反応管 38 内部を窒素ガスで置換して爆発の危険を防止する。次いで、ポンベ 10 より水素ガスを両ガス発生器 28, 32 に順次供給して水素-ベンゼン-フェロセンの混合ガスとなし、これをさらに硫化水素と混合して反応管 38 に導入し、電気炉 50 の作用下に反応管 38 内に予め収納した触媒に対し炭素繊維の気相成長が行われ、得られた炭素繊維はステンレス繊維フィルタ 58 に捕集される。

第 2 図は、第 1 図に示す装置にさらに付加し

-15-

純度水素ガス、ポンベ 14 に硫化水素ガス、原料ガス発生器 28 にベンゼン、有機金属化合物のガス発生器 32 にフェロセンを入れて、先づ原料ガス発生器 28 と有機金属化合物のガス発生器 32 を加熱してベンゼンとフェロセンのガスを生成させ、バルブ 20, 42 を調節して流量計 16, 40 により所定流量の水素、硫化水素を流す。水素ガスはステンレスパイプ 24 よりバルブ 26 を経て原料ガス発生器 28 に入り、ベンゼンガスと混合されてステンレスパイプ 30 を経て有機金属化合物のガス発生器 32 に入り、ここにて水素-ベンゼン-フェロセンの混合ガスを生成し、ステンレスパイプ 34 よりバルブ 36 を経て硫化水素と混合されて反応管 38 に入る。ベンゼンやフェロセンがパイプ内に凝縮しないようにステンレスパイプ 30 は 200°C に加熱した。混合ガスの組成は水素: 硫化水素: ベンゼン: フェロセン = 9.10 : 2.7 : 1.8 : 4.5、硫流量は 200°C で 176 ml/分 ~ 352 ml/分 の範囲で変化させた。電気炉 50

得る装置を示す。ある。すなわち、第 2 図において、参照符号 62 は第 2 の反応管を示し、この第 2 の反応管 62 は内径 8.5 mm、長さ約 1700 mm の石英管で構成し、第 1 図に示す第 1 の反応管 38 に直結したものである。この場合、第 2 の反応管 62 の入口部に対し、アセチレンガスをさらに混合し得るよう構成する。このため、アセチレンガスを充填したガスボンベ 64 を設け、このボンベを流量計 66 およびバルブ 68 を介して前記反応管 62 の入口部に設けた栓部材 70 に接続する。また、第 2 の反応管 62 は、第 1 の反応管 38 と同様に、電気炉 72、熱電対 74、3 回路 P I D 温度制御器 76、温度記録計 78、ステンレス繊維フィルタ 80 および排気パイプ 82 を設ける。なお、この場合、第 1 の反応管 38 に対しては、ステンレス繊維フィルタ 58 および排気パイプ 60 が省略されることは勿論である。

#### 実施例 1

第 1 図に示す装置において、ポンベ 10 に高

-16-

は 1080°C の温度に設定した。反応管 38 の内部の温度分布を調べたところ、均熱帶はパイプの中央付近 300 mm であつた。混合ガスは速続的に供給され、反応管 38 内で速続的に熱分解し、触媒と気相成長炭素繊維が速続的に生成する。生成した気相成長炭素繊維はステンレス繊維フィルタ 58 で捕集し重積増加分より収率を計算した。また、炭素繊維の径、長さについては顕微鏡で観察した。結果を第 1 表に示す。表中滞留時間は反応管 38 の 300 mm の均熱帶を通過する時間として求めた。

表 1

	(1)	(2)	(3)
詰流量 (ml/分)	176	264	352
滞留時間 (秒)	0.23	0.15	0.11
収率 (%)	3.8	2.2	1.6
径 (μ)	0.1	0.1	0.1
長さ (μ)	11.0	6.3	4.5

第1表より長さは反応留時間に比例することが示される。

## 実施例 2

第2図に示す装置により、実施例1で生成した炭素繊維を1160°Cに加熱した第2の反応管62で更に径のコントロールを行つた。反応管62の1160°Cにおける均熱帯は300mmであつた。第1の反応では炭素供給量が少なかつたので、第2図のポンベ64よりアセチレンガスを標準状態で10ml/分送つた。そのときの結果を第2表に示す。

表 2

	第1の炉	第1+第2の炉
径×長さ(μ)	0.10×11.0	0.17×11.0
径×長さ(μ)	0.10× 4.5	0.20× 4.6

第2表より、第2の炉では径のみが成長したことが示される。

-19-

## 実施例 6

混合ガスとして水素：チオフエン：  
 $C_{10}H_{10}Br_2Zr = 9.20 : 6.1 : 4.3$ 、総流量  
 $120ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  
 $1080^{\circ}C$ の条件で実施し、収率0.1%以下、  
 炭素繊維(径×長さ)  $0.07\mu \times 13\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 実施例 7

混合ガスとして水素：ベンゼン： $C_{10}H_{10}V = 9.30 : 3.1 : 3.9$ 、総流量  $110ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1080^{\circ}C$ の条件で実施し、収率0.7%、炭素繊維(径×長さ)  $0.1\mu \times 2.5\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 実施例 8

混合ガスとして水素：アセチレン： $(C_6H_6)_2Mo = 9.10 : 5.3 : 3.7$ 、総流量  $113ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1070^{\circ}C$ の条件で実施し、収率0.3%、炭素繊維(径×長さ)  $0.05\mu \times 0.5\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 実施例 3

混合ガスとして水素：アセチレン： $(C_6H_6)_2Ni = 9.10 : 5.3 : 3.7$ 、総流量  $110ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1080^{\circ}C$ の条件で実施し、収率1.3%、炭素繊維(径×長さ)  $0.15\mu \times 3\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 実施例 4

混合ガスとして混合：ベンゾチオフエン：  
 $(C_6H_6Fe(CO)_2)_2 = 9.24 : 3.4 : 4.2$ 、総流量  $108ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1065^{\circ}C$ の条件で実施し、収率1.0%、炭素繊維(径×長さ)  $0.1\mu \times 1.0\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 実施例 5

混合ガスとしてアルゴン： $CH_4 : C_6H_{16}ScC_4H_{10}O = 9.09 : 6.1 : 3.0$ 、総流量  $110ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1065^{\circ}C$ の条件で実施し、収率0.1%、炭素繊維(径×長さ)  $0.05\mu \times 1.0\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

-20-

## 実施例 9

混合ガスとして水素： $C_{10}H_8 : (C_6H_6)_2ReH = 9.4.4 : 1.9 : 3.7$ 、総流量  $106ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1090^{\circ}C$ の条件で実施し、収率0.1%以下、炭素繊維(径×長さ)  $0.05\mu \times 0.5\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 実施例 10

混合ガスとして水素：硫化水素： $(C_6H_6)_2Fe = 9.1.8 : 3.0 : 5.2$ 、総流量  $109ml/min$  (25°C換算)、電気炉温度  $1065^{\circ}C$ の条件で実施し、収率2.0%、炭素繊維(径×長さ)  $0.1\mu \times 9\mu$  の気相成長炭素繊維が得られた。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は気相成長炭素繊維の製造に使用した実験装置の系統図、第2図は第1図の装置に接続する第2の気相成長炭素繊維の製造に使用した実験装置の系統図である。

10,12,14,64 … ガスポンベ

16,18,40,66 … 流量計

-21-

—522—

-22-

20,22,26,36,42,44,68 … バルブ  
 24,30,34,44 … ステンレスパイプ  
 28,32 … ガス発生器 38 … 反応管(第1)  
 50,72 … 電気炉 52,74 … 熱電対  
 54,76 … 3回路PID温度制御器  
 56,78 … 温度記録計  
 58,80 … ステンレス繊維フィルタ  
 60,82 … 排気パイプ  
 62 … 反応管(第2)

特許出願人 日機装株式会社

出願人代理人 介理士 浜田 治



-23-

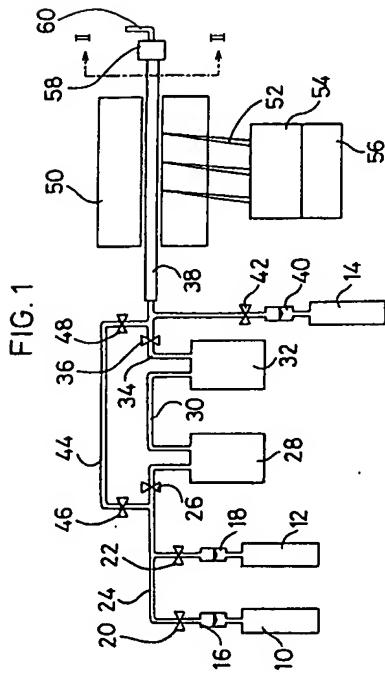
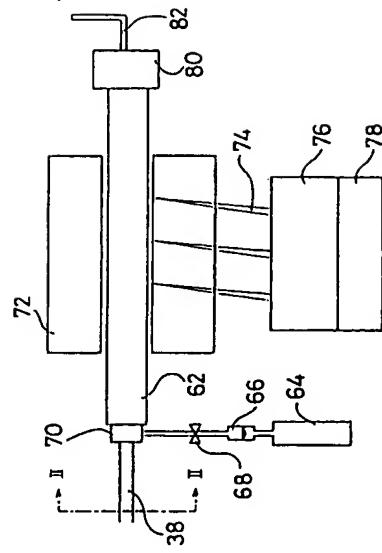


FIG. 2



手 続 程 並 用 申 請 (自 発)

昭和58年10月3日

補 正 書

特許庁長官 若杉 和夫 姓

## 1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第162606号

## 2. 発明の名称

気相成長炭素細維の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

名称 日機装株式会社

代表者 音桂二郎

## 4. 代理人

郵便番号 107

住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鉢木ビル  
電話 東京 (404) 5768-5769番

(郵送先: 東京都港区赤坂郵便局私書箱第75号)

氏名 (6401) 弁理士 浜田 治雄

## 5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の項。

## 6. 補正の内容

(1) 別紙記載の通り。

## 1. 明細書第2頁第16行

「炭素成長核、」を削除します。

## 2. 同 第2頁第18行

「水素、キャリヤガスの」を

「水素ガス等のキャリヤガスとの」と補正します。

## 3. 同 第3頁第2行

「上記炭素成長核、」を削除します。

## 4. 同 第3頁第10行

「1100℃」を「1010℃」と補正します。

## 5. 同 第7頁第13行

「キレート型化合物」の次に

「、鉄カルボニル」を加入します。

## 6. 同 第8頁第7行

「アリル錯体」を「アリル金属」と補正します。

## 7. 同 第8頁下から第2行

「等である。」の前に

「、 $Fe(CO)_5$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,」を加入します。

特許出願人 日機装株式会社

出願人代理人 弁理士 浜田 治雄

手 続 程 並 用 申 請 (自 発)

補 正 書

特許庁長官 若杉 和夫 姓

## 1. 明細書第8頁第9行

「 $Fe_{12}H_{14}FeJ$ 」を「 $Fe_{12}H_{14}FeJ$ 」と補正します。

## 1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第162606号

## 2. 発明の名称

気相成長炭素細維の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

名称 日機装株式会社

代表者 音桂二郎

特許出願人 日機装株式会社

出願人代理人 弁理士 浜田 治雄

## 4. 代理人

郵便番号 107

住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鉢木ビル  
電話 東京 (404) 5768-5769番

(郵送先: 東京都港区赤坂郵便局私書箱第75号)

氏名 (6401) 弁理士 浜田 治雄

## 5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の項。

## 6. 補正の内容

(1) 別紙記載の通り。